

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 5, 1999

Application Number: Japanese Patent Application
No. 221990/1999

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

February 25, 2000

Commissioner,
Patent Office Takahiko KONDO
(seal)

Certificate No. 2000-3010828

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第221990号

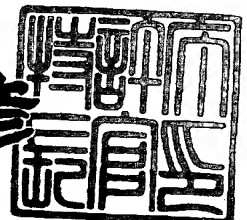
出 願 人
Applicant (s):

信越化学工業株式会社

2000年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3010828

【書類名】 特許願
【整理番号】 P990615
【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
【国際特許分類】 H01M 4/38
【発明者】
【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式
会社 磁性材料研究所内
【氏名】 前田 孝雄
【発明者】
【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式
会社 磁性材料研究所内
【氏名】 島 聡
【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100060069
【弁理士】
【氏名又は名称】 奥山 尚男
【代理人】
【識別番号】 100096769
【弁理士】
【氏名又は名称】 有原 幸一
【代理人】
【識別番号】 100099623
【弁理士】
【氏名又は名称】 奥山 尚一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014144

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9117018

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素吸蔵合金及びニッケル水素二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、合金中のLa量が24～33重量%であり、かつ、合金中のMg量又はCa量が0.1～1.0重量%であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 さらに、合金中のCo量が6重量%以下であることを特徴とする請求項1に記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の水素吸蔵合金を電極に用いたニッケル水素二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、水素吸蔵合金に関し、特に、ニッケル水素二次電池に用いられる負極用の水素吸蔵合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル水素二次電池において、負極に用いられる水素吸蔵合金として、従来からLa、Ce、Pr、Nd、Sm等の希土類元素の混合物であるミッシュメタル（以下、「Mm」という。）とニッケルの一部を種々の元素で置換したニッケル基合金が広く用いられている。

その中でコバルトを含有した合金は、水素吸蔵量が比較的多く、水素を吸蔵したときの微粉化がしにくく、アルカリ中での耐食性に優れ、ニッケル水素二次電池の負極に使用した場合に電池の寿命を長くする効果があることがわかっている。

一方、高率放電特性改善のためには、コバルト含有量が少ないほうがよいことがわかっている。この理由は、コバルト含有量が少なくなることによって、微粉化が促進し、重量あたりの表面積が増大しているためである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これら従来技術の課題を解決するもので、微粉化を抑制しながら高率放電特性を改善するとともに、コバルト含有量を低下させた場合でも従来と同程度以上のサイクル寿命特性を示し、しかも、高容量の水素吸蔵合金を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、La量が比較的多く、アルカリ土類金属Mg又はCaを不純物以上で比較的小さい量を合金中に含有させることで、高容量を維持したまま、微粉化を抑制したにもかかわらず高率放電特性を改善し、従来よりコバルト含有量を低下させたときでも微粉化が抑制されることを見いだしたことにある。

本発明は、具体的には、 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、合金中のLa量が24～33重量%であり、かつ、合金中のMg又はCa量が0.1～1.0重量%で、あることを特徴とする水素吸蔵合金にある。

さらに、前記合金で、合金中のコバルト含有量を6重量%以下の水素吸蔵合金にある。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の AB_5 型水素吸蔵合金は、微粉化を抑制しながら高率放電特性を改善するため、合金中にMg又はCaを0.1～1.0重量%含有させ、さらに、水素吸蔵量を増加させるためと水素平衡圧をコントロールするために、合金中のLa量を24～33重量%とすることによって、従来の合金に比較して、高容量で、微粉化が抑制されて、しかも、高率放電特性を改善し、さらに、コバルト含有量が少ない水素吸蔵合金でも、耐微粉化性を向上させることができる。

また、本発明の AB_5 型水素吸蔵合金は、構成する残部を、A側ではLa以外の希土類、B側をNi、Co等の遷移金属から構成する。

本発明で用いる AB_5 型水素吸蔵合金は、 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金が好ましい。 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金は、断面の組織観察では一部に偏析相を確認しながらも、XRDでの回折パターン

で CaCu_5 型を示す合金相をいう。

【0006】

本発明の水素吸蔵合金は、Mg 又は Ca 含有量を 0.1～1.0 重量%にしたことに特徴をもつ。Mg 又は Ca 含有量が、0.1 重量%より少ない場合は微粉化抑制の効果が小さく、1.0 重量%を超えると水素吸蔵量が低下しすぎてしまう。

【0007】

また、Mg 又は Ca を 0.1～1.0 重量%含有させると、水素吸蔵放出時の平衡圧が上昇するので、水素平衡圧を従来合金と同程度にするため、および高容量を維持向上するために、La 含有量を 24～33 重量%にした。本発明では、特に Mg を添加することが好ましい。

【0008】

さらに、本発明は上記のように比較的少量の Mg 又は Ca を含有させることにより、従来なし得なかったコバルト含有量 6 重量%以下での長寿命化を達成した。

【0009】

本発明の水素吸蔵合金は、以下のようにして得ることができる。

所定量の各元素を秤量し、高周波溶解炉にて Ar ガス等の不活性ガス (200～1500 Torr) 中で溶解する。このとき Mg や Ca などの蒸気圧の高い元素を入れる場合には合金を構成する他の元素との合金を用いる。溶解後、1300～1600℃で鉄製鋳型などに鋳込みインゴットを作製する。また特に必要な場合は、Ar ガス等の不活性雰囲気下 (600～1500 Torr) で 800～1200℃で 5～20 時間熱処理を行う。

上記方法で作製した水素吸蔵合金を、Ar 等の不活性雰囲気下で衝撃式または磨砕式粉砕機またはジェットミルなどの粉砕機にて平均粒径 4～70 μm になるよう粉砕して本発明の水素吸蔵合金を得ることができる。

【0010】

このようにして得られた水素吸蔵合金粉末は、既知の方法、たとえば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等のセルロース類、PTFE、ポリエチレン

オキサイド、高分子ラテックス等のバインダーを用いて混練させペースト化し、ニッケル発泡体、ニッケル繊維体等の三次元導電支持体、パンチングメタル等の二次元導電支持体に充填することによって電極とすることができる。該バインダーの使用量は、合金 100 重量%に対し、0.1~20 重量%をもちいるとよい。

更に必要により、カーボングラファイト、Ni、Cu 粉末等の導電助剤を合金に対し 0.1~10 重量%添加してもよい。

本発明の水素吸蔵合金を負極用電極として使用したアルカリ電池は、低コバルトであっても、サイクル寿命が長く、高率放電特性および低温時における放電特性が優れている。

【0011】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1、比較例 1

Mm、または、La、Ce、Pr、Nd の各元素と、Ni、Co、Mn、Al の各元素、及び、Mg を表 1 の組成になるよう秤量した。このとき、Mg は、Mg-Ni 合金を用いた。高周波溶解炉により加熱溶解し、鉄製鋳型に鋳造して各インゴットを得た。

そのインゴットを Ar 雰囲気下で 1050℃において 6 時間熱処理をおこない、粉砕機にて平均粒径が 33 μ m になるよう粉砕し、水素吸蔵合金粉末を得た。合金粉末を XRD で測定したところ、CaCu₅型結晶構造を表していた。

【0012】

この粉末 10 g に対し 3 重量%のポリビニルアルコール（平均重合度 2000、けん化度 98 モル%）の水溶液を 2.5 g の割合で混合してペースト状とし、このペーストを発泡状ニッケル金属多孔体内に 30 vol% 充填、乾燥後、加圧成形して厚さ 0.5~1.0 mm の極板を制作し、次いでリード線を取り付けて負極とした。

正極には焼結式電極を用いて、ポリプロピレン製セパレータを介して負極と張

り合わせ、6N-KOH電解液に浸漬して電池を作製した。

【0013】

得られた電池についてまず、20℃にて負極容量に対し0.3Cで120%充電、30分休止後、0.2Cで電池電圧が0.6Vになるまで放電した。このサイクルを20回繰り返したときの最大の放電容量をその合金の「容量」とした。その後0.3Cで120%充電後、2.0Cで放電した容量を「高率放電容量」とした。その後、微粉化の進行具合を観測するために、電極を分解し、合金粉を水中で超音波ホーンにて集電体から分離し、充放電後の粒度分布をマイクロトラックにて測定し、平均粒径 $D_{50}\mu\text{m}$ を得た。結果を表1に示す。なお、 D_{50} は、粒度分布を測定した場合に、個々の粒子径を検出したときの頻度累計において、小径粒子から累積加算した値が分布全体の50%にあたる粒子径を D_{50} と定義するものである。

【0014】

【表1】

	合金組成 (重量%)									容量 (mAh/g)	高率放 電容量 (mAh/g)	微粒化 平均粒径 (μm)
	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Ni	Co	Mn	Al			
実施例1	25.04	3.16	1.90	1.30	0.27	56.61	5.31	4.58	1.82	305	220	25.31
比較例1	25.45	3.21	1.94	1.32	0.00	53.76	8.64	3.77	1.92	302	162	23.14

【0015】

実施例2～5、比較例2

つぎに、表2の組成にて、マグネシウムが含有されている場合のLa量と容量の関係を確かめた。結果を表2に示す。表2からわかるとおり、高容量の合金にするためには、合金中のLa量は24重量%以上必要なことがわかる。

【0016】

【表 2】

	合金組成 (重量%)									容量 (mAh/g)
	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Ni	Co	Mn	Al	
実施例 2	25.56	3.87	1.30	1.33	0.17	58.86	2.71	3.79	2.42	306
実施例 3	25.06	3.79	1.27	1.30	0.16	58.92	2.66	4.46	2.37	297
実施例 4	24.86	3.76	1.26	1.29	0.27	59.22	2.64	3.69	3.02	293
実施例 5	24.69	3.74	1.25	1.28	0.27	58.81	2.62	5.00	2.34	289
比較例 2	23.80	6.25	1.32	1.35	0.29	57.44	2.77	4.38	2.41	275

【0017】

実施例 6～8、比較例 3

表 3 の組成にて実施例 1 と同様にして合金粉を作製し、実施例 1 と同様な、電極試験にて容量を得た。結果を表 3 に示す。表 3 からわかる通り Mg 量が 1.0 重量%以上では容量が低下しすぎることがわかる。

【0018】

【表 3】

	合金組成 (重量%)									容量 (mAh/g)
	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Ni	Co	Mn	Al	
実施例 6	25.59	3.87	1.30	1.33	0.17	58.94	2.71	3.80	2.30	306
実施例 7	25.53	3.86	1.29	1.33	0.28	58.80	2.71	3.79	2.42	301
実施例 8	24.97	3.78	1.27	1.30	0.55	58.69	2.65	4.44	2.36	286
比較例 3	24.99	3.15	1.27	1.30	1.09	58.74	2.65	4.45	2.37	270

【0019】

実施例 9～12、比較例 4～7

次に、表 4 の合金組成にて実施例 1 と同様の電極試験を行い、その後、電極を分解し、合金粉を水中で超音波ホーンにて集電体から分離し、充放電後の粒度分布をマイクロトラックにて測定し、平均粒径 $D_{50} \mu m$ を得た。その平均粒径を Mg の含有されていない合金の粒径を基準にして、Mg を含有させた場合の効果を次式により、微粉化改善率 R (%) として算出した。

$$R(\%) = \{ (Mg \text{ 含有合金の } D_{50}(\mu m)) / (Mg \text{ なし合金の } D_{50}(\mu m)) \} \times 100(\%)$$

このとき、微粉化はC o 含有量により大きく変化するので、各C o 量の場合の変化として示した。

【0020】

【表4】

	合金組成 (重量%)									微粉化改善率 (%)
	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Ni	Co	Mn	Al	
実施例9	25.53	3.86	1.29	1.33	0.28	58.80	2.71	3.79	2.42	29.20
実施例10	24.97	3.78	1.27	1.30	0.55	58.69	2.65	4.44	2.36	34.70
比較例4	25.60	3.87	1.30	1.33	0.00	58.96	2.72	3.80	2.42	0.00
比較例5	25.56	3.87	1.30	1.33	0.08	58.86	2.71	3.79	2.42	4.00
実施例11	25.51	3.86	1.29	1.32	0.28	56.19	5.41	3.78	2.35	21.70
比較例6	25.58	3.87	1.30	1.33	0.00	56.34	5.43	3.79	2.36	0.00
実施例12	25.38	3.84	1.29	1.32	0.28	53.62	8.61	3.76	1.91	10.50
比較例7	25.45	3.85	1.29	1.32	0.00	53.77	8.64	3.77	1.92	0.00

【0021】

表4からわかるように、同程度のC o 量するとき、Mgを含有させると微粉化が抑制され、低C o 量になるほど効果があることがわかる。また、Mg量が少ない場合、たとえば、Mg含有量が0.1重量%以下の場合、その微粉化改善効果が10%以下と小さいことがわかる。また、C o 含有量が高い場合、例えば、C o 量が9%を越える場合は、Mgの効果が小さくなっていることがわかる。通常、C o 量は市販のニッケル水素二次電池の高容量電池では、8%以上含有されている。本発明では、C o 量が6%以下にて顕著な効果が見られていることがわかる。

【0022】

【発明の効果】

本発明の水素吸蔵合金は、アルカリ蓄電池の負極として使用した場合、電池の高容量化を可能にし、また、高率放電特性を改善し、さらに、低コバルトにもかかわらず、微粉化を抑制できるので電池の低コスト化が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粉化を抑制しながら高率放電特性を改善するとともに、コバルト含有量を低下させた場合でも従来と同程度以上のサイクル寿命特性を示し、しかも、高容量の水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 CaCu_5 型の結晶構造を主相に持つ水素吸蔵合金において、合金中のLa量が24～33重量%であり、かつ、合金中のMg又はCa量が0.1～1.0重量%であることを特徴とする水素吸蔵合金による。さらに、前記合金で、合金中のコバルト含有量を6重量%以下の水素吸蔵合金による。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第221990号
受付番号	59900756097
書類名	特許願
担当官	宇留間 久雄 7277
作成日	平成11年10月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 8月 5日
【特許出願人】	
【識別番号】	000002060
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目6番1号
【氏名又は名称】	信越化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100060069
【住所又は居所】	東京都港区赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル 8階
【氏名又は名称】	奥山 尚男
【代理人】	
【識別番号】	100096769
【住所又は居所】	東京都港区赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル 8階
【氏名又は名称】	有原 幸一
【代理人】	
【識別番号】	100099623
【住所又は居所】	東京都港区赤坂3丁目2番12号 赤坂ノアビル 8階
【氏名又は名称】	奥山 尚一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社